

ХИМИЯ

УДК 347

*М. А. Санджиева¹, В. М. Музалевский², В. Г. Ненайденко², А. В. Васильев^{1,3}***ОБМЕН АРИЛЬНЫХ ГРУПП В РЕАКЦИЯХ
АЛКИЛИРОВАНИЯ АРЕНОВ ПО ФРИДЕЛЮ — КРАФТСУ
В СУПЕРКИСЛОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
2-ГАЛОГЕН-2-ТРИФТОРМЕТИЛСТИРОЛОВ.
МЕХАНИЗМ И СПОСОБЫ ПОДАВЛЕНИЯ***

¹ Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет,
Российская Федерация, 194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., 5

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Российская Федерация, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1

³ Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Протонирование 2-галоген-2-трифторметилстиролов под действием суперкислот приводит к образованию карбокатионов бензильного типа, которые способны алкилировать арены по Фриделю — Крафтсу с образованием 1,1-диарил-2-галоген-3,3,3-трифторпропенов. Взаимодействие с «хорошими» π -нуклеофилами (ксилолы, анизол или вератрол) осложнялось процессами обмена арильных групп. Предложен механизм, а также способ подавления данного побочного процесса. Библиогр. 11 назв. Ил. 6. Табл. 3.

Ключевые слова: суперэлектрофильная активация, трифторметилстиролы, карбокатионы, суперкислота, реакция Фриделя — Крафтса, гидроарилрование двойной связи, обмен арильных групп.

Для цитирования: Санджиева М. А., Музалевский В. М., Ненайденко В. Г., Васильев А. В. Обмен арильных групп в реакциях алкилирования аренов по Фриделю — Крафтсу в суперкислоте с использованием 2-галоген-2-трифторметилстиролов. Механизм и способы подавления // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2018. Т. 5 (63). Вып. 1. С. 50–58.
<https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2018.106>

* Данное исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям (№11304 ГУ/2016 от 14.04.2017).

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2018

**EXCHANGE OF ARYL GROUPS
IN FRIEDEL — CRAFTS ALKYLATION
OF ARENES IN SUPERACID
BY 2-HALOGENO-2-TRIFLUOROMETHYLSTYRENES.
MECHANISM AND WAYS OF SUPPRESSION**

¹ St. Petersburg State Forest Technical University,
5, Institutskiy per., St. Petersburg, 194021, Russian Federation

² Lomonosov Moscow State University,
1, Leninskie Gory, GSP-1, Moscow, 119991, Russian Federation

³ St. Petersburg State University,
7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

The protonation of 2-halogeno-2-trifluoromethylstyrenes in superacids leads to formation of benzyl carbocations that are capable to take part in Friedel — Crafts reaction with arenes to afford 1,1-diaryl-2-halo-3,3,3-trifluoropropanes. The reaction with strong π -nucleophiles (xylenes, anisole or veratrole) can be complicated by exchange of aryl groups. The mechanism and ways of suppression of this additional process were proposed. Refs 11. Figs 6. Tables 3.

Keywords: superelectrophilic activation, trifluoromethylstyrenes, carbocations, superacid, Friedel — Crafts reaction, hydroarylation of double bond, exchange of aryl groups.

For citation: Sandzhieva M. A., Muzalevskiy V. M., Nenajdenko V. G., Vasilyev A. V. Exchange of aryl groups in Friedel — Crafts alkylation of arenes in superacid by 2-halogeno-2-trifluoromethylstyrenes. Mechanism and ways of suppression. *Vestnik SPbSU. Physics and Chemistry*. 2018. Vol. 5 (63), iss. 1. P. 50–58. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2018.106>

Введение. В последние годы химия фторорганических соединений развивается значительными темпами, так как многие фторированные производные проявляют широкий спектр уникальных и полезных свойств [1–4]. Фторированные органические соединения активно используются для создания новых материалов в области термостойких полимеров, полупроводниковых и фотоэлектрических преобразователей, солнечных батарей и других электронных устройств. Наибольшее применение фторорганические соединения получили в области химии, биологии и медицины, что связано с разработкой на их основе новых лекарственных средств, агрохимикатов и других биологически активных веществ. При введении атомов фтора в молекулы органических соединений изменяется ряд их физико-химических характеристик: кислотность/основность соседних функциональных групп, дипольный момент и общая реакционная способность вещества в целом. Такие изменения придают соединениям новые свойства, которые отражаются в увеличении липофильности и метаболической активности.

Благодаря высокой протонирующей способности и низкой нуклеофильности, суперкислоты Бренстеда находят широкое применение в современном органическом синтезе [5]. В таких средах происходит «суперэлектрофильная активация» органических соединений, которая заключается в протонировании основных центров молекул с образованием высоко реакционноспособных катионных интермедиатов [6].

В опубликованных нами ранее работах [8, 9] были проведены исследования протонирования и закономерности электрофильных реакций 2-галоген-2-трифторметилстиролов (**1**) с аренами в присутствии суперкислот (рис. 1). Протонирование таких субстратов в суперкислых средах приводит к бензильным карбокатионам, которые способны алкилировать арены по Фриделю — Крафтсу с образованием 1,1-диарил-2-галоген-3,3,3-трифторпропанов (**2**).

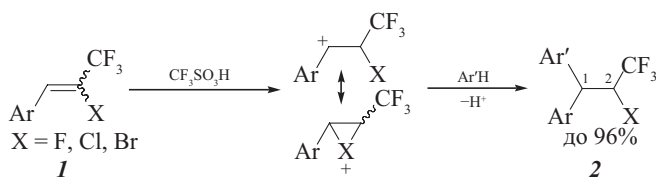


Рис. 1. Электрофильная реакция

Реакции гидроарилрования алкенов **1** могут осложняться побочными процессами обмена арильных групп, аналогично превращениям производных коричных кислот в суперкислотах [9, 10]. Цель данной работы — исследование процесса обмена арильных групп в реакциях алкенов **1** с аренами в суперкислотах.

Методы исследования. Спектры ЯМР записывали на приборах Bruker AVANCE III 400 (рабочие частоты 400, 376 и 100 МГц для ^1H , ^{19}F и ^{13}C соответственно) и Bruker AM-500 (рабочие частоты 500, 470 и 125,76 МГц для ^1H , ^{19}F и ^{13}C соответственно). В качестве внутренних стандартов использовали остаточные сигналы CHCl_3 (δ , м. д.: 7,26) в спектрах ЯМР ^1H , CDCl_3 (δ , м. д.: 77,0) в спектрах ЯМР ^{13}C . Хромато-масс-спектральный анализ выполняли на приборе G2570A GC/MSD Agilent Technologies 6850с с капиллярной колонкой HP-5MS (30 м \times 0,25 мм), толщина неподвижной фазы 0,25 мкм. Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на приборе Varian 902-MS MALDI Mass Spectrometer со сверхпроводящим магнитом 9,4 Тл. Данные рентгеноструктурного анализа получали на дифрактометрах Agilent Technologies (Oxford Diffraction) Supernova, полученные данные были расшифрованы с помощью программы ShelXS. Контроль за ходом реакции и чистотой соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Для разделения реакционных смесей использовали силикагель Merck 60.

Экспериментальная часть. Общая методика проведения реакций алкенов 1а–в с аренами в $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Синтез соединений 2а–и. К смеси 1 мл $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ и арена (5 экв.) добавляли по каплям 0,3 ммоль алкена **1**. Смесь перемешивали при 0, или 20, или -10°C в течение 0,25, 0,5 или 3 ч, как это указано в табл. 1–3, и затем выливали в воду (100 мл), экстрагировали хлороформом (3 \times 50 мл). Объединённые экстракты промывали водой (50 мл), насыщенным водным раствором NaHCO_3 (50 мл), водой (2 \times 50 мл) и сушили Na_2SO_4 . Растворитель удаляли в вакууме, остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле в градиентном режиме элюирования — петролейный эфир (40–70)–этилацетат.

1-(2,5-Диметилфенил)-1-фенил-3,3,3-трифтор-2-хлорпропан 2а. Получен как смесь диастереомеров D1(1*RS*/2*RS*) и D2(1*SR*/2*RS*). Бесцветное масло. **2а-D1(1*RS*/2*RS*).** Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м. д.: 7,22–7,33 (м, 5H), 6,96–7,05 (м, 2H), 4,96 (дк, $J = 9,6, 5,8$ Гц, 1H), 4,69 (д, $J = 9,6$ Гц, ^1H), 2,40 (с, 3H), 2,32 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м. д.: 19,36 (CH_3), 21,33 (CH_3), 49,01 (CHAr_2), 59,91 (к, $J = 29,9$ Гц, CHCF_3), 124,15 (к, $J = 278,8$ Гц, CF_3), D1 + D2: 126,72, 127,18, 127,25, 127,36, 127,85, 127,95, 128,36, 128,62, 128,08, 130,85, 130,94, 132,41, 133,29, 135,59, 135,69, 137,93, 138,31, 138,55, 139,09. Спектр ЯМР ^{19}F (470 МГц, CDCl_3) δ , м. д.: –69,92 (д, $J = 5,8$ Гц). **2а-D2(1*SR*/2*RS*).** Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м. д.: 7,22–7,33 (м, 5H), 6,96–7,05 (м, 2H), 4,97 (дк, $J = 9,6, 5,8$ Гц, ^1H , CHCF_3), 4,78 (д, $J = 9,6$ Гц, ^1H , CHPh), 2,40 (с, 3H), 2,34 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м. д.: (выбранные сигналы) 19,40 (CH_3), 21,22 (CH_3), 47,69 (CHAr_2), 60,10 (к, $J = 29,9$ Гц, CHCF_3), 124,17 (к, $J = 278,8$ Гц, CF_3). Спектр ЯМР ^{19}F (470 МГц, CDCl_3) δ , м. д.:

–70,95 (д, $J = 5,8$ Гц). HRMS (MALDI): (D1+D2) m/z вычислено $C_{17}H_{17}ClF_3 [M + H]^+$ 313,0966, найдено 313,0965.

3,3-Бис(2,5-диметилфенил)-1,1,1-трифтор-2-хлорпропан 2б. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$) δ , м. д. (вычленен из спектра смеси с веществом **2а**, отдельные сигналы): 4,96 (м, 1H , $CHCF_3$), 4,50 (д, $J = 8,6$ Гц, 1H , $CHAr_2$), 2,25 (с, 6H), 2,24 (с, 6H). Спектр ЯМР ^{19}F (470 МГц, $CDCl_3$) δ , м. д. (вычленен из спектра смеси с веществом **2а**): –67,60 (д, $J = 6,5$ Гц). MS (GC-MS, EI), m/z (I_{rel} , %): 340,1 $[M]^+$ (8), 223,2 (100), 208,2 (13).

2-Бром-1-(3,4-диметоксифенил)-1-(4-метоксифенил)-3,3,3-трифторпропан 2в. Получен как смесь диастереомеров D1(1RS/2RS) и D2(1SR/2RS). Бесцветное масло. **2в**-D1(1RS/2RS). Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$) δ , м. д.: 7,20–7,24 (м, 2H), 6,75–6,87 (м, 5H), 4,87 (м, 1H, $CHCF_3$), 4,45 (д, $J = 7,8$ Гц, 1H , $CHAr_2$), 3,86 (с, 3H), 3,83 (с, 3H), 3,79 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$) δ , м. д.: 50,75 (к, $J = 29,0$ Гц, $CHCF_3$), 51,85 ($CHAr_2$), 55,17 (OCH_3), 55,80 (OCH_3), 55,91 (OCH_3), D1 + D2: 111,02, 111,18, 111,26, 112,07, 112,34, 113,84, 114,06, 119,85, 120,33, 123,90 (к, $J = 276,6$ Гц, CF_3), 128,73, 128,82, 129,42, 132,34, 132,65, 132,97, 133,21, 148,25, 148,77, 148,96, 158,72. Спектр ЯМР ^{19}F (470 МГц, $CDCl_3$) δ , м. д.: –67,65 (д, $J = 7,0$ Гц). **2в**-D2(1SR/2RS). Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$) δ , м. д.: 7,20–7,24 (м, 2H), 6,75–6,87 (м, 5H), 4,87 (м, 1H, $CHCF_3$), 4,43 (д, $J = 7,8$ Гц, 1H , $CHAr_2$), 3,86 (с, 3H), 3,84 (с, 3H), 3,77 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$) δ , м. д.: 50,70 (к, $J = 29,0$ Гц, $CHCF_3$), 52,00 ($CHAr_2$), 55,16 (OCH_3), 55,78 (OCH_3), 55,92 (OCH_3). Спектр ЯМР ^{19}F (470 МГц, $CDCl_3$) δ , м. д.: –67,49 (д, $J = 7,0$ Гц). HRMS (MALDI) (D1 + D2), m/z : вычислено $C_{18}H_{19}BrF_3O_3 [M + H]^+$ 419,0464, найдено 419,0467.

2-Бром-1,1-бис(3,4-диметоксифенил)-3,3,3-трифторпропан 2г. Желтое масло. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$) δ , м. д.: 6,77–6,90 (м, 6H), 4,88 (м, 1H , $CHCF_3$), 4,45 (д, $J = 8,6$ Гц, 1H , $CHAr_2$), 3,86 (с, 6H), 3,84 (с, 3H), 3,83 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$) δ , м. д.: 50,72 (к, $J = 29,0$ Гц, $CHCF_3$), 52,12 ($CHAr_2$), 55,78 (OCH_3), 55,81 (OCH_3), 55,92 (OCH_3), 55,94 (OCH_3), 110,98, 111,16, 111,30, 112,17, 119,88, 120,47, 123,87 (к, $J = 277,0$ Гц, CF_3), 132,76, 132,92, 148,30, 148,32, 148,75, 148,95. Спектр ЯМР ^{19}F (470 МГц, $CDCl_3$) δ , м. д.: –67,62 (д, $J = 6,3$ Гц). MS (GC-MS, EI), m/z , (I_{rel} , %) D1 + D2: 450,1 $[M + 2]^+$ (9), 448,1 $[M]^+$ (9), 287,1 (100), 257,1 (5). HRMS (MALDI) (D1+D2), m/z : вычислено $C_{19}H_{21}BrF_3O_4 [M + H]^+$ 449,0570, найдено 449,0575.

2-Бром-1,1-бис(4-метоксифенил)-1,1,1-трифторпропан 2д. Желтое масло. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$) δ , м. д.: 7,23 (д, $J = 8,7$ Гц, 2H), 7,20 (д, $J = 8,6$ Гц, 2H), 6,86 (д, $J = 8,7$ Гц, 2H), 6,82 (д, $J = 8,6$ Гц, 2H), 4,88 (дк, $J = 9,0$, 6,6 Гц, 1H , $CHCF_3$), 4,46 (д, $J = 9,0$ Гц, 1H , $CHPh$), 3,78 (с, 3H), 3,76 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$) δ , м. д.: 50,78 (к, $J = 29,0$ Гц, $CHCF_3$), 51,72 ($CHAr_2$), 55,00 ($2OCH_3$), 113,89, 114,08, 123,95 (к, $J = 277,0$ Гц, CF_3), 128,76, 129,39, 132,56, 132, 158,71. Спектр ЯМР ^{19}F (470 МГц, $CDCl_3$) δ , м. д.: –63,22 (д, $J = 6,6$ Гц). MS (GC-MS, EI), m/z , (I_{rel} , %): 390 $[M + 2]^+$ (10), 388 $[M]^+$ (10), 227 (100). HRMS (MALDI), m/z : вычислено $C_{17}H_{17}BrF_3O_2 [M + H]^+$ 389,0359, найдено 389,0358.

3-(3,4-Диметоксифенил)-3-(4-метоксифенил)-1,1,1,2-тетрафторпропан 2е. Получен как смесь диастереомеров D1(2RS/3RS) и D2(2RS/3SR). Бесцветное масло. **2е**-D1(2RS/3RS). Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$) δ , м. д.: 7,22–7,24 (м, 2H), 6,77–6,90 (м, 5H), 5,29 (дквинтетов, $J = 45,7$, 6,4, 1H , CHF), 4,31 (дд, $J = 22,8$, 6,4 Гц, 1H , $CHAr_2$), 3,84 (с, 6H), 3,78 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$) δ , м. д.: 49,13 (д, $J = 19,7$ Гц, $CHAr_2$), 55,19 (OCH_3), 55,82 (OCH_3), 55,92 (OCH_3), 90,71 (дк, $J = 190,0$, 31,7 Гц, CF), (D1+D2): 111,17, 111,38, 111,61, 112,37, 113,99, 114,24, 120,12, 120,76, 122,65

(кд, $J = 280,6, 26,7$ Гц, CF_3), 129,07, 129,79, 130,06, 130,72, 131,12 д (с $J_{\text{C-F}} = 4,5$ Гц), 131,89 (д, $J_{\text{C-F}} = 3,6$ Гц), 148,34 (д, $J_{\text{C-F}} = 2,7$ Гц), 148,94, 149,15, 158,81 (д, $J_{\text{C-F}} = 2,7$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (470 МГц, CDCl_3) δ , м. д.: $-76,19$ (дд, $J = 11,4, 6,4$ Гц), $-200,32$ (ддк, $J = 45,7, 22,8, 11,4$ Гц, F). MS (GC-MS, EI), m/z , (I_{rel} , %): D1 + D2: 358,2 $[\text{M}]^+$ (27), 257,1 (100). **2f**-D2(2RS/3SR). Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м. д.: 7,22–7,24 (м, 2H), 6,77–6,90 (м, 5H), 5,30 (дквинтетов, $J = 45,7, 6,4$, ^1H , CHF), 4,31 (дд, $J = 22,8, 6,4$ Гц, ^1H , CHAr_2), 3,85 (с, 6H), 3,78 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м. д.: 49,18 (д, $J = 19,7$ Гц, CHAr_2), 55,22 (OCH_3), 55,86 (OCH_3), 55,93 (OCH_3), 90,76 (дк, $J = 190,0, 31,7$ Гц, CF). Спектр ЯМР ^{19}F (470 МГц, CDCl_3) δ , м. д.: $-76,29$ (дд, $J = 11,4, 6,4$ Гц), $-200,83$ (ддк, $J = 45,7, 22,8, 11,4$ Гц, F). HRMS (MALDI) (D1 + D2), m/z : вычислено $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{F}_4\text{O}_3$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 359,1265, найдено 359,1261.

1,1-Бис(3,4-диметоксифенил)-2,3,3,3-тетрафторпропан 2ж. Бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м. д.: 6,78–6,91 (м, 6H), 5,29 (дквинтетов, $J = 45,6, 6,2$ Гц, ^1H , CHF), 4,30 (дд, $J = 23,0, 6,2$ Гц, ^1H , CHAr_2), 3,86 (с, 6H), 3,85 (с, 3H), 3,84 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м. д.: 49,43 (д, $J = 19,2$ Гц, CHAr_2), 55,80 (OCH_3), 55,84 (OCH_3), 55,90 (OCH_3), 55,92 (OCH_3) 89,99 (дк, $J = 190,5, 31,7$ Гц, CF), 111,14, 111,36, 111,62, 112,42, 120,10, 120,83, 122,60 (кд, $J = 281,0, 26,8$ Гц, CF_3), 130,44, 131,60 (д, $J_{\text{C-F}} = 3,6$ Гц), 148,39 (д, $J_{\text{C-F}} = 3,1$ Гц), 148,91, 149,13. Спектр ЯМР ^{19}F (470 МГц, CDCl_3) δ , м. д.: $-76,21$ (дд, $J = 11,5, 6,2$ Гц), $-200,61$ (ддк, $J = 45,6, 23,0, 11,5$ Гц, F). MS (GC-MS, EI), m/z , (I_{rel} , %): 388,2 $[\text{M}]^+$ (30), 287,1 (100). HRMS (MALDI) (D1 + D2), m/z : вычислено $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{F}_4\text{O}_4$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 389,1370, найдено 389,1368.

3,3-Бис(4-метоксифенил)-1,1,1,2-тетрафторпропан 2з. Бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м. д.: 7,24 (м, 4H), 6,86 (д, $J = 7,5$ Гц, 4H), 5,37 (ддк, $J = 45,3, 6,0, 5,9$ Гц, ^1H , CHF), 4,34 (дд, $J = 22,2, 6,2$ Гц, ^1H , CHPh), 3,78 (с, 6H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м. д.: 48,8 (д, $J = 19,2$ Гц, CHAr), 55,18 (OCH_3), 55,21 (OCH_3), 89,94 (дк, $J = 190,0, 31,5$ Гц, CF), 113,99, 114,22, 122,68 (кд, $J = 281,0, 26,6$ Гц, CF_3), 129,09, 129,76, 130,31, 131,34, 158,75, 158,77. Спектр ЯМР ^{19}F (470 МГц, CDCl_3) δ , м. д.: $-76,20$ (дд, $J = 11,0, 6,0$ Гц), $-117,5$ (ддк, $J = 45,3, 22,2, 11,0$ Гц, F). MS (GC-MS, EI), m/z , (I_{rel} , %): 328 $[\text{M}]^+$ (25), 225 (36), 197 (21), 152 (11), 121 (100). HRMS (MALDI) (D1 + D2), m/z : вычислено $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{F}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 329,1159, найдено 329,1161.

2-Бром-1,1-бис(2,5-диметилфенил)-3,3,3-трифторпропан 2и. Белое кристаллическое вещество. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) δ , м. д.: 6,81–7,24 (м, 6H), 4,93 (м, ^1H , CHCF_3), 3,77 (д, $J = 9,8$ Гц, ^1H , CHAr_2), 2,39 (с, 3H), 2,36 (с, 3H), 2,33 (с, 3H), 2,29 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{19}F (470 МГц, CDCl_3) δ , м. д.: $-67,60$ (д, $J = 6,3$ Гц). MS (GC-MS, EI), m/z , (I_{rel} , %): 386,2 $[\text{M}]^+$ (11), 384,2 $[\text{M}]^+$ (11), 223,2 (100), 208,2 (11), 193,2 (11). HRMS (MALDI), m/z : вычислено $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{BrF}_3$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 385,0773, найдено 385,0255.

Обсуждение результатов. В результате взаимодействий алкена **1a** с «хорошими» π -нуклеофилами, например ксилолами, анизолом или вератролом, при комнатной температуре кроме целевых продуктов **2** образуются продукты обмена арильных групп. В случае пара-ксилола (табл. 1) при 20°C наряду с ожидаемым продуктом реакции **2a** было получено соединение **2б** (рис. 2, табл. 1, опыты 2, 3).

Для объяснения образования продукта арильного обмена **2б** можно предположить следующие возможные механизмы. В условиях реакции в суперкислоте в первоначально образующемся диарилпропане **2a** происходит протонирование либо фенильной группы, либо связи $\text{C}^1\text{--C}_{\text{Ar}}$ с образованием трёхцентровой двухэлектронной связи [6]. Последующее элиминирование молекулы арена приводит к образованию соответствую-

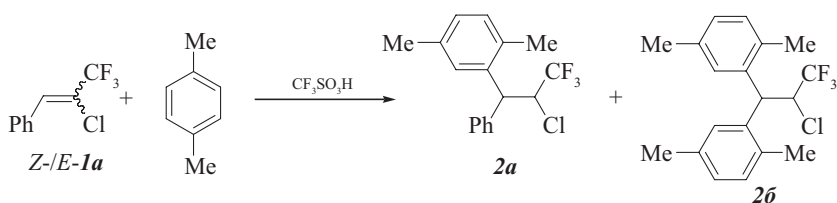


Рис. 2. Продукты обмена арильных групп в реакции алкена **1a** с *p*-ксилолом

Таблица 1

Обмен арильных групп в реакции алкена **1a** с *p*-ксилолом

Номер опыта	Условия реакции			Продукты реакции	
	Соотношение 1a : <i>para</i> -ксилол	Температура, °C	Время, ч	Соотношение 2a : 2b	Общий выход продуктов, %
1	1 : 1	20	0,5	Олигомеризация	
2	1 : 5	20	0,5	9 : 1,0	90
3	1 : 5	20	5	1 : 1,4	37
4	1 : 5	–10	0,25	1 : 0	60
5	1 : 5	–10	3	1 : 0	89

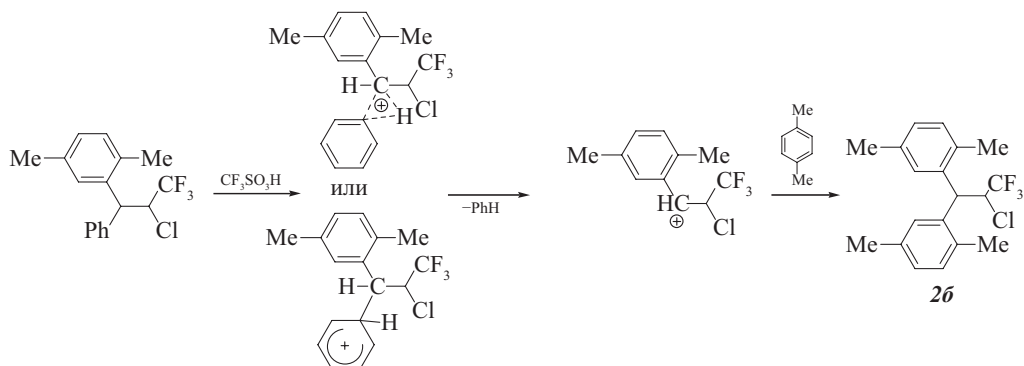


Рис. 3. Продукт арильного обмена

ющего бензильного катиона. В случае отщепления молекулы бензола образующийся карбокатион реагирует с *para*-ксилолом, и конечным результатом реакции является продукт арильного обмена **2b** (рис. 3).

В табл. 2, 3 приведены примеры аналогичного обмена арильных групп при взаимодействии *para*-метоксифенилзамещенных трифторпропенов **1b** и **1в** с вератролом. При комнатной температуре за 0,5 ч в обоих случаях процесс обмена протекает настолько глубоко, что в результате синтеза выделены все возможные в данном случае комбинации арильных заместителей в конечных продуктах гидроарилирования: **2в**, **2г**, **2д** в случае трифторпропена **1b** (рис. 4, табл. 2), а также **2е**, **2жс**, **2з** в результате трансформации трифторпропена **1в** (рис. 5, табл. 3).

Возможным путём получения продукта обмена **2д** является взаимодействие генерируемого при протонировании **1b** бензильного катиона с анизолом, образующимся в результате протонирования соединения **2в** с последующим отщеплением молекулы анизола.

Таблица 2

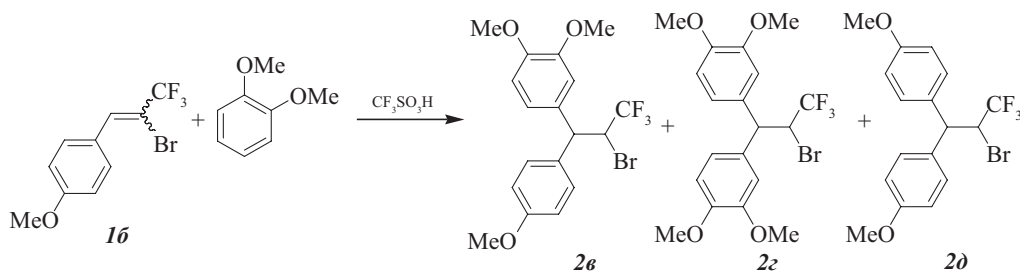
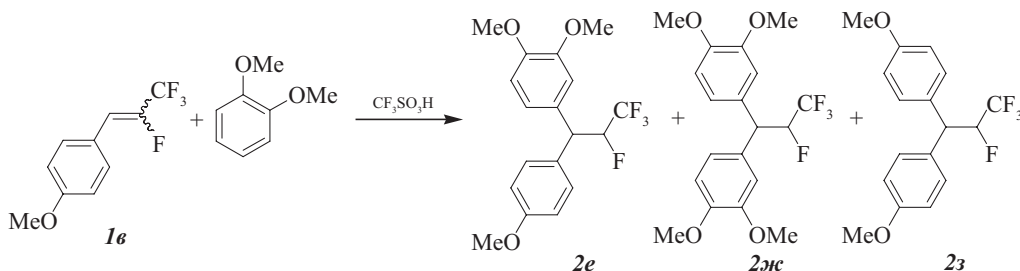
Обмен арильных групп в реакциях алкена **16** с вератролом

Номер опыта	Условия реакции			Продукты реакции	
	Соотношение 16 : вератрол	Температура, °С	Время, ч	Соотношение 2в : 2г : 2д	Общий выход продуктов, %
1	1 : 5	20	0,50	2,9 : 2,4 : 1	85
2	1 : 5	–10	0,25	2,5 : 1 : –	78

Таблица 3

Обмен арильных групп в реакциях алкена **1в** с вератролом

Номер опыта	Условия реакции			Продукты реакции	
	Соотношение 1в : вератрол	Температура, °С	Время, ч	Соотношение 2е : 2ж : 2з	Общий выход продуктов, %
1	1 : 1,2	20	0,50	4 : 4 : 1	63
2	1 : 5,0	–10	0,25	1 : – : –	19
3	1 : 5,0	–10	1	1,3 : 1 : –	96

Рис. 4. Реакция алкена **16** с вератроломРис. 5. Реакция алкена **1в** с вератролом

Понижение температуры реакции меньше 0°С в некоторой степени позволило уменьшить глубину протекания обмена арильных групп, но полностью подавить его не удалось (опыт 2, табл. 2; опыт 3, табл. 3). Это связано с тем, что *пара*-метоксифенильный заместитель является очень хорошей уходящей группой.

Следует отметить два важнейших условия для протекания гидроарилрования алкенов **1** и обмена арильных групп: температура реакции и соотношение исходного алкена и арена. Если проводить реакцию при соотношении субстрата **1** и арена 1 : 1, то наблюдается преимущественное образование олигомеров в результате катионной по-

лимеризации исходных алкенов **1** (опыт 1, табл. 1). Этот побочный процесс олигомеризации полностью подавляется при проведении синтеза с избытком *para*-ксилола (**1a** : арен 1 : 5) (опыт 2, табл. 1), поэтому для гидроарилрования алкенов **1** необходимо было использовать избыток аренов (5 экв.).

В большинстве случаев подавить обменные процессы удалось при понижении температуры реакции (опыты 4, 5, табл. 1). В связи с этим превращения алкенов **1** с «хорошими» π -нуклеофилами (ксилолами, анизолом, вератролом) главным образом проводили при -10°C (табл. 1).

Однако подобный подход оказался неприменим к *para*-метоксифенил-замещённым алкенам **1b**, **6**, которые даже при понижении температуры реакции дают продукты обмена арильных групп. Более того, при взаимодействии алкена **1b** с *para*-ксилолом при -15°C был выделен только продукт обмена **2u** (рис. 6).

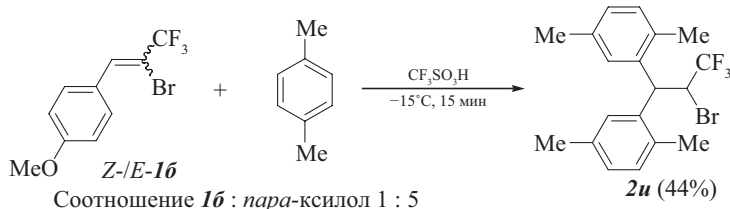


Рис. 6. Реакция алкена **1b** с *para*-ксилолом

Выводы. В результате проведённых работ нами был предложен механизм и способ подавления конкурентно протекающего обмена арильных групп в реакциях гидроарилрования 2-галоген-2-трифторметилстиролов с аренами под действием суперкислот. Существенно понизить степень протекания арильного обмена позволяет понижение температуры реакции и использование избытка арена.

Литература

1. Begue J. P., Bonnet-Delpon D. Bioorganic and medicinal chemistry of fluorine. Hoboken: Wiley, 2008. 365 p.
2. Fluorine and health: Molecular imaging, biomedical materials and pharmaceuticals / eds A. Tressaud, G. Haufe. Amsterdam: Elsevier, 2008. 821 p.
3. Fluorinated heterocyclic compounds: Synthesis, chemistry and applications / ed. by V. A. Petrov. Hoboken: Wiley, 2009. 516 p.
4. Purser S., Moore P. R., Swallow S., Gouverneur V. Fluorine in medicinal chemistry // Chem. Soc. Rev. 2008. Vol. 37. P. 320–330.
5. Fluorine in heterocyclic chemistry / ed. by V. G. Nenajdenko. Berlin: Springer, 2014. 681 p.
6. Olah G. A., Prakash G. K. S., Molnár Á., Sommer J. Superacid chemistry: 2nd ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2008. 850 p.
7. Olah G. A., Klumpp D. A. Superelectrophiles and their chemistry. Hoboken: Wiley-Interscience, 2007. 312 p.
8. Sandzhieva M., Ryabukhin D. S., Muzalevskiy V. M., Grinenko E. V., Nenajdenko V. G., Vasilyev A. V. Hydroarylation of 1-aryl-2-halogeno-3,3,3-trifluoropropenes in $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$: Regioselective approach to trifluoromethylated diarylethanes and ethenes // Tetrahedron Lett. 2016. Vol. 57, N 10. P. 1129–1132.
9. Sandzhieva M. A., Kazakova A. N., Boyarskaya I. A., Nenajdenko V. G., Vasilyev A. V. Friedel–Crafts alkylation of arenes with 2-halogeno-2- CF_3 -styrenes under superacidic conditions. Access to trifluoromethylated ethanes and ethenes // J. Org. Chem. 2016. Vol. 81, N 12. P. 5032–5045.
10. Koltunov K. Y., Walspurger S., Sommer J. Superacidic activation of α,β -unsaturated amides and their electrophilic reactions // Eur. J. Org. Chem. 2004. Vol. 19. P. 4039–4047.
11. Zakusilo D. N., Ryabukhin D. S., Boyarskaya I. A., Yuzikhin O. S., Vasilyev A. V. Tandem superelectrophilic hydroarylation of CC bond and carbonyl reduction in cinnamides: synthetic route to 3,3-diarylpropylamines, valuable pharmaceuticals // Tetrahedron. 2015. Vol. 71, N 1. P. 102–108.

References

1. Begue J. P., Bonnet-Delpon D. *Bioorganic and medicinal chemistry of fluorine*. Hoboken, Wiley, 2008. 365 p.
2. *Fluorine and health: Molecular imaging, biomedical materials and pharmaceuticals*. Eds A. Tressaud, G. Haufe. Amsterdam, Elsevier, 2008. 821 p.
3. *Fluorinated heterocyclic compounds: Synthesis, chemistry and applications*. Ed. by V. A. Petrov. Hoboken, Wiley, 2009. 516 p.
4. Purser S., Moore P. R., Swallow S., Gouverneur V. Fluorine in medicinal chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, vol. 37, pp. 320–330.
5. *Fluorine in heterocyclic chemistry*. Ed. by V. G. Nenajdenko. Berlin, Springer, 2014. 681 p.
6. Olah G. A., Prakash G. K. S., Molnár Á., Sommer J. *Superacid chemistry*. 2nd ed. Hoboken, Wiley-Interscience, 2008. 850 p.
7. Olah G. A., Klumpp D. A. *Superelectrophiles and their chemistry*. Hoboken, Wiley-Interscience, 2007. 312 p.
8. Sandzhieva M., Ryabukhin D. S., Muzalevskiy V. M., Grinenko E. V., Nenajdenko V. G., Vasilyev A. V. Hydroarylation of 1-aryl-2-halogeno-3,3,3-trifluoropropenes in CF₃SO₃H: Regioselective approach to trifluoromethylated diarylethanes and ethenes. *Tetrahedron Lett.*, 2016, vol. 57, no 10, pp. 1129–1132.
9. Sandzhieva M. A., Kazakova A. N., Boyarskaya I. A., Nenajdenko V. G., Vasilyev A. V. Friedel — Crafts alkylation of arenes with 2-halogeno-2-CF₃-styrenes under superacidic conditions. Access to trifluoromethylated ethanes and ethenes. *J. Org. Chem.*, 2016, vol. 81, no 12, pp. 5032–5045.
10. Koltunov K. Y., Walspurger S., Sommer J. Superacidic activation of α,β -unsaturated amides and their electrophilic reactions. *Eur. J. Org. Chem.*, 2004, vol. 19, pp. 4039–4047.
11. Zakusilo D. N., Ryabukhin D. S., Boyarskaya I. A., Yuzikhin O. S., Vasilyev A. V. Tandem superelectrophilic hydroarylation of CC bond and carbonyl reduction in cinnamides: synthetic route to 3,3-diaryl-propylamines, valuable pharmaceuticals. *Tetrahedron*, 2015, vol. 71, no 1, pp. 102–108.

Статья поступила в редакцию 30 октября 2017 г.

Контактная информация

Санджиева Мария Алексеевна — e-mail: mariya-sandzhieva@ya.ru

Музалевский Василий Михайлович — e-mail: muzvas@mail.ru

Ненайденко Валентин Георгиевич — e-mail: nenajdenko@gmail.com

Васильев Александр Викторович — доктор химических наук, профессор; e-mail: aleksvasil@mail.ru

Sandzhieva Maria Alekseevna — e-mail: mariya-sandzhieva@ya.ru

Muzalevskiy Vasily Michailovich — e-mail: muzvas@mail.ru

Nenajdenko Valentine Georgievich — e-mail: nenajdenko@gmail.com

Vasilyev Aleksander Viktorovich — Doctor of Chemistry, Professor; e-mail: aleksvasil@mail.ru